

Über die Feststellung der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen nach der photographischen Methode.

Von Á. v. Kiss und M. GERENDÁS.

1. *Einleitung.*

Bei der systematischen Untersuchung von Absorptionsspektren der, in Neutralsalzlösungen gelösten Stoffe, hat sich herausgestellt, dass die, mit einem König-Martens-schen Spektralphotometer gewonnenen Daten nur dann verwertet werden können, wenn uns in dem, dem sichtbaren Gebiete anschliessenden, nahen Infrarot und Ultraviolett Versuchsdaten vorliegen werden. Zu diesem Zwecke haben wir die Absorptionsspektren der gelösten Stoffe nach der photographischen Methode aufgenommen. Wenn auch die, von uns benützten Methoden von verschiedenen Fachgenossen wiederholt erprobt und ihre Fehlerquellen eingehend diskutiert wurden, war es doch an der Stelle, vor der definitiven Arbeit unsere Versuchseinrichtung zu prüfen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

2. *Allgemeine Anmerkungen.*

Um brauchbare Resultate zu haben, müssen die Absorptionsspektren der Lösung und die Vergleichsspektren des Lösungsmittels unter genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen photographiert werden. Die sich bewährten Methoden können in die folgenden Gruppen geteilt werden.¹

1. Methoden mit gleicher Belichtungszeit für die Lösungs- und Vergleichsspektren.

¹ H. Ley und F. Volbert, Z. physik. Chem. A. 130 (1927) 308.

Hier bedeuten S die Schwärzung der Platte, t die Zeit der Exposition, und p die Schwarzschildische Konstante. p ist wieder eine exponentielle Funktion der Intensität des Lichtes und der Belichtungsdauer.⁵ Da p eine variable Grösse ist, so besteht für die Stellen von gleicher Schwärzung, im Sinne der Gleichung 2 die Beziehung:

$$J_0 t_0^p = J t^p \dots\dots\dots 3.$$

Anstatt dessen wird geschrieben:⁶

$$J_0 t_0^p = J t^p \dots\dots\dots 4.$$

was aber nur mit gewisser Annäherung, bzw. nur unter gewissen Versuchsbedingungen zutrifft. (Die erste Vernachlässigung der Methode 2). Die Gleichung 4 beachtet, kann die Formel 1 geschrieben werden:

$$E = p/cd \cdot \log t/t_0 \dots\dots\dots 5.$$

Zur Verwendung der Gleichung 5 muss man p experimentell bestimmen. Bei Messungen, bei welchen an die Genauigkeit weniger Gewicht gelegt wird, wird $p=1$ gesetzt, d. h. wird das Gesetz von Bunsen und Roscoe⁷ bei den benützten Versuchsbedingungen als gültig angenommen. (Die zweite Vernachlässigung der Methode 2).

Bei der Aenderung der Öffnung eines rotierenden Sektors wird letzten Endes auch die Zeit der Exposition geändert. Wegen der Unterbrechung der Exposition kommt aber zu dem Schwarzschildischen Effekt noch der Effekt von Abney zu.⁸ So besteht für die Stellen von gleicher Schwärzung, im Falle eines symmetrischen Sektors, die Beziehung:⁹

$$J_0 t_0^p = J (\alpha/2n \cdot 360)^p 2nt \dots\dots\dots 6.$$

Hier sind, die frühere Bezeichnungen beibehalten α die Sektorenöffnung, n die Tourenzahl des Sektors, Da p eine variable Grösse ist, so ist es richtiger, dass bei der Sektorenmethode so die Lösungs-, wie die Vergleichsspektren mit dem

⁵ H. M. Kellner, Z. wiss. Phot. 24 (1926) 41.

⁶ Siehe 4.

⁷ R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. 117 (1893) 56.

⁸ W. Abney, Phot. Journ. 18 (1893) 56.

⁹ Siehe 5.

rotierenden Sektor aufgenommen werden. Dann stecken nämlich in den beiden Aufnahmeserien die beiden Effekte drinnen. So vernachlässigt man, wenn p als konstant angenommen wird, nur die Aenderung von p mit der Sektorenöffnung, d. h. mit der Unterbrechungszeit. So erhält man aus den Formeln 1 und 6

$$E = p/cd \cdot \log \alpha_0 / \alpha \dots\dots\dots 7.$$

Die Gleichung 7 ist wieder nur angenähert und unter gewissen Versuchsbedingungen gültig. (Die erste Vernachlässigung der Methode 3.)

Wird die Tourenzahl des rotierenden Sektors pro Minute grösser als 120 gehalten, so sollte das Talbotische Gesetz angenähert auch für die photographische Platte gelten.¹⁰ Bei solchen Versuchsbedingungen können die Lösungsmittelspektren auch ohne rotierenden Sektor aufgenommen werden. Damit begeht man aber einen systematischen Fehler. (Die zweite Vernachlässigung der Methode 3). Bei angenäherten Messungen wird $p=1$ gesetzt. Dies bedeutet die Einbringung eines neuen methodischen Fehlers. (Die dritte Vernachlässigung der Methode 3.).

Die p -Werte der Gleichungen 5 und 7 können bestimmt werden, wenn die Intensität des Lichtes bei der Aufnahme der Vergleichsspektren mit geschwärtzten Drahtnetzen geschwächt wird. Zur Berechnung von p können die Gleichungen 4 und 6 benützt werden. Diese Frage wird später noch eingehender besprochen.

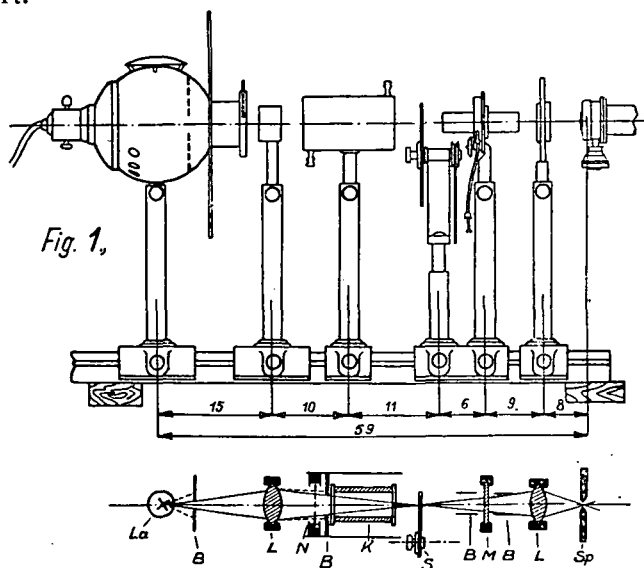
4. Bei den kombinierten Methoden werden die Vergleichsspektren nach der Methode 2 oder 3 aufgenommen. Zur Kontrolle werden einige nach der Methode 1 gemachten Aufnahmen eingeschaltet.

Bei den Vorversuchen haben wir alle drei Methoden ausprobiert. Zur Kontrolle wurden die von uns mit dem König-Martens-schen Photometer erhaltenen Versuchsdaten und die Daten von früheren Vorschern benützt.

¹⁰ A. E. Weber, Ann. Phys. 45 (1914) 804.

3. Die experimentelle Einrichtung.

Uns stand ein Gitterspektroskop mit Kamera der Firma C. Zeiss, Jena zur Verfügung.¹¹ Im sichtbaren wurde zu den photographischen Aufnahmen das Ablenkungsprisma mit Gitter benützt. Dies gibt zwischen 370 und 730 μ ein Spektrum von za. 9,5 cm Länge. Alle Aufnahmen wurden mit einer Spaltöffnung von 0,3 mm gemacht. Die Versuchseinrichtung ist schematisch in der Fig. 1 abgebildet. Die einzelnen Teile des Apparates wurden an der optischen Bank des Spektrographen montiert.



Als Lichtquelle diente die Punklichtlampe der Firma Zeiss oder eine Nitrallampe von 6 Volt. Um das schädliche Licht der Lampe zurückzuhalten wurde vorne an dem Lampengehäuse ein Schirm aus schwarzer Pappe angebracht. Solche Schirme wurden auch an anderen Stellen (In der Fig. 1 mit S bezeichnet) angebracht. Ausserdem wurde das Spektroskop während der Aufnahmen zugedeckt.

Als Absorptionsgefässe dienten die Küvetten nach Scheibe, geliefert von der Firma C. Zeiss. Die Küvetten wurden mit

¹¹ Die Beschreibung und Handhabung dieses Apparates siehe in der Gebrauchsanweisung der Firma C. Zeiss.

Quarzplatten verschlossen, indem diese an die Küvettenenden mit vier Schrauben festgedrückt wurden.¹²

Die Küvetten wurden so nach der Quarzlinse (Brennweite 80 mm) gesetzt, dass durch die Lösung ein konvergentes Lichtbündel geht. Mit den Blenden wurde der Durchmesser des Lichtbündels kleiner gemacht als die freie Fläche der, die Küvetten verschliessenden Platten. Da die Röhrenweite grösser ist, können die störenden Lichtverluste vermieden werden.¹³

Die Küvetten mit Halter könnten in die Öffnung einer Temperiervorrichtung eingeschoben werden. Dies ist ein doppelwandiges, geschwärztes Messingrohr mit Zu- und Abführrohren und mit einem Halter für das Festklemmen an der optischen Bank. Für die Zirkulation des Thermostatenwassers sorgte eine Lutherpumpe. Mit dieser Vorrichtung konnte die Temperatur der Lösung während der Aufnahmen auf 0,1 °C konstant gehalten werden.

Um kleine Inhomogenitäten der Lichtquelle auszugleichen, wurde nach der Küvette eine einseitig mattierte Quarzscheibe gelegt. Um lichtstarke Spektren zu haben wurde das verkleinerte Bild des an der Scheibe sichtbaren Lichtbündels mit einer Quarzlinse (Brennweite 50 mm) an die Spalte des Spektrographen geworfen. Diese Einrichtung bringt in dem Masse Fehler ein, inwieweit die Grösse des Lichtbündels an der Mattscheibe mit der Schichtdicke der Lösung variiert.¹⁴

Der rotierende Sektor (Einfacher, symmetrischer Sektor der Firma Zeiss) wurde dicht hinter der Küvette gelegt, wo das Strahlenbündel am schmalsten ist. Der Elektromotor wurde durch die Zwischenschaltung eines Widerstandes auf die,

¹² H. Fromhertz und W. Menschik, Z. physik. Chem. B. 3 (1929) 8. Fig 1.

¹³ Siehe diesbetreffend auch H. Fromhertz, Z. physik. Chem. B. 1 (1928) 301.

¹⁴ Die von H. Fromhertz, Z. physik. Chem. B. 1 (1928) 301. benützte Anordnung bei der die Mattscheibe zwischen die Lichtquelle und Sammel linse gelegt wird, konnten wir nicht anwenden, da wir bei dieser Anordnung mit den uns zur Verfügung stehenden Quarzlinen keinen richtigen Strahlengang erhalten konnten. Weiterhin wird das Bild des zur Schwächung der Lichtintensität benützten Drahtnetzes nur bei unserer Anordnung an die Spalte des Spektrographen nicht abgebildet.

Tourenzahl des Sektors abgestimmt.¹⁵ Bei der Sektorenmethode wurden die Lösungsspektren mit der Sektorenöffnung 50 und die Vergleichsspektren mit kleineren Öffnungen aufgenommen. Diese Kontrollaufnahmen, bei welchen die Lichtintensität mit Drahtnetzen geschwächt wurde, wurden im Sinne des oben Gesagten mit oder ohne rotierenden Sektor gemacht.

Die zur Schwächung der Lichtintensität benützten Drahtnetze wurden an einen Kupferring angelötet und mit Russ überzogen. Um den Überzug zu schützen wurden sie in geschwärzten Messinghülsen befestigt und bei den Aufnahmen zusammen mit dieser Hülse in die Öffnung der Temperiereinrichtung eingeschoben. Bei vorsichtiger Behandlung änderte sich die Extinktion dieser Netze nicht mit der Zeit. Doch wurden sie zeitweise kontrolliert. Ihre Extinktion wurde mit dem König-Martens-schen Spektralphotometer bestimmt und nach den Daten der Tabelle 1 von der Wellenlänge fast unabhängig gefunden. Um die Abbildung der Struktur des Drahtnetzes im Gesichtsfelde des Photometers zu verhüten, wurde eine Mattscheibe zwischengelegt.¹⁶

Tabelle 1.

λ m μ	E_1	E_2	λ m μ	E_1	E_2	Mittel
450	0,313	0,907	600	0,311	0,923	$E_1 = 0,3125$
500	0,310	0,893	650	0,316	0,916	$E_2 = 0,9114$
550	0,310	0,900	700	0,316	0,928	

Zur Exposition diente ein Isolierverschluss der Firma Zeiss. Die Zeit wurde an einer Stoppuhr abgelesen.

Die Lösungs- und Vergleichsspektren wurden nach Einhaltung einer gewisser Reihenfolge nacheinander photographiert. Da die Kasette verschiebbar ist so, konnten an einer Platte 35 bis 40 Aufnahmen gemacht werden. Da wir die Lichtquelle mit einer Akkumulatorenbatterie gespeist haben, brauchten wir uns mit den durch die Aenderung der Klemmspannung verursachten Lichtschwankungen nicht zu kümmern.

¹⁵ Da ein symmetrischer Sektor benützt wurden, so ist die Anzahl der Unterbrechungen doppelt so gross, als die Tourenzahl des Sektors.

¹⁶ Siehe Fig. 1.

Zur Kontrolle der Gleichheit der Plattenempfindlichkeit wurde an verschiedenen Stellen der Platte die gleiche Aufnahme wiederholt. Wenn beim Registrieren der unter gleichen Versuchsbedingungen gemachten Aufnahmen verschiedene Registrierkurven sich gegeben haben, wurde die Aufnahme verworfen.

Zu den Wellenlängenbestimmungen wurde die Wellenlängenskala an jeder Platte zweimal (oben und unten) photographiert. Die Richtigkeit der Skala wurde mit Helium und Quecksilberlinien, die von Zeit zu Zeit an gewissen Platten photographiert wurden, kontrolliert. Daraus hat sich ergeben, dass die Vorrichtung zur Verschiebung der Kasette fehlerlos funktioniert.

Die Aufnahmen wurden an hypersensitive, panchromatische Ilford Platten gemacht. Wenn es sich gezeigt hatte, dass an gewissen Stellen des Spektrums die Platte unter-, oder überexponiert wurde, so musste eine neue Serie von Aufnahmen gemacht werden. Bei Lösungsmitteln, deren Extinktionen gegenüber des gelösten Stoffes zu vernachlässigen sind, wurden die Vergleichsspektren mit einer Küvette von mittlerer Länge aufgenommen. Sonst musste die Extinktion des Lösungsmittels bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Zur Aufsuchung der Stellen von gleicher Schwärzung wurde ein Lichtelektrisches Registrierphotometer der Firma Zeiss benützt.¹⁷ Die Benützung des Registrierphotometers gestattet die Verwendung von Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum. Die Vorzüge davon sind, eine bessere Konstanz der Lichtintensität, weiterhin, dass Extinktionsmessungen bei jeder beliebigen Wellenlänge in dem untersuchten Gebiete ausgeführt werden können.

Beim Benützen der Dunkelfeldbeleuchtung konnten alle Aufnahmen einer Serie an einer Platte registriert werden. Der Übersichtlichkeit wegen wurden beim Registrieren die Vergleichsspektren entsprechender Weise bezeichnet. Beim Registrieren war die Übersetzung am meisten 1:2 und nur in Ausnahmefällen wurde eine grössere Übersetzung benützt. Die

¹⁷ Die genaue Beschreibung und Handhabung dieses Apparates siehe in den Gebrauchsanweisungen der Firma Zeiss.

Registrierungen wurden an extra rapid Röntgenpapier von 9/18 cm der Firma Kodak aufgenommen und in gewissen Fällen wurden Platten von 9/12 cm benützt.

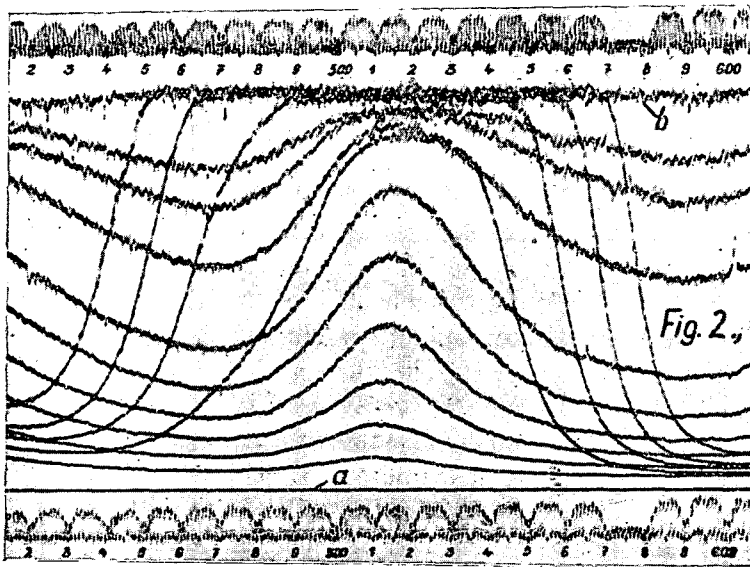
Die Registrierkurven wurden unter dem Komparator der Firma Zeiss ausgemessen. Es handelte sich dabei nur um die genaue Bestimmung der Wellenlängen bei welchen die Registrierkurven der Lösungs- und Vergleichsspektren sich gegenseitig schneiden. Dies konnte mit Hilfe der Wellenlängenskala, welche mitregistriert wurde, gemacht werden. In solchem Gebiete, in welchem die Skala nicht mehr reichte, konnte dies einfach mit dem Komparator gemacht werden. Zeigen die Lösungs- und Vergleichsspektren in gewissen Gebieten den gleichen Verlauf, so bleiben die Schnittpunkte der beiden Spektren bei den Registrierkurven aus. So müssen die Stellen von gleicher Schwärzung nach einem graphischen Verfahren, welches später besprochen wird, festgestellt werden. Um die mol Extinktionskoeffizienten bestimmen zu können, müsste noch festgestellt werden, welche Lösungs- und Vergleichsspektren den betreffenden Schrittpunkt gegeben haben.

4. Die Fehlerquellen und die Genauigkeit der Messmethode.

Die Methode 1 ist theoretisch einwandfrei, indem die Lösungs- und Vergleichsspektren unter gleichen Versuchsbedingungen (Änderung der Lichtintensität) gemacht wurden.

Werden die Lösungs- und Vergleichsspektren nach der Methode 2 oder 3 aufgenommen, so wird von der Lösung die Intensität des Lichtes geschwächt und bei der Aufnahme der Vergleichsspektren ändern wir, und zwar bei den beiden Methoden verschiedener Weise, die Zeit der Exposition. Die Folge davon ist, dass an der Stelle von gleicher Schwärzung die Formeln 5, bzw. 7 die E-Werte nur angenähert angeben. Da die Methode 1 theoretisch einwandfrei ist und innerhalb der Versuchsfehler richtige E-Werte gibt, so können die Methoden 2 und 3 mit ihr kontrolliert werden. Weiterhin kann die nach der Methode 1 erhaltene Schwärzungskurve für unserem Zwecke als Bezugskurve betrachtet werden.

Die Form der Schwärzungskurven (Fig. 2)¹⁸ lässt erkennen, dass nur in der Umgebung der Schwärzung eins (Mittlerer Teil der Kurven) sich die Schwärzung der Platte einigermaßen proportional mit der Intensität des Lichtes, bzw. mit Jt. ändert.¹⁹ Mit der Entfernung von dieser Stelle werden die oben besprochenen methodischen Fehler grösser. Werden unter-, oder überbelichtete Platten zur Auswertung der E-Werte benützt, so kann man sehr grobe Fehler begehen. Werden die erwähnten Massregeln eingehalten, so erhält man mit der



theoretisch nicht einwandfreien Methoden sehr gute Resultate, wie dies die Daten von früheren Forschern²⁰ und unsere später zu besprechenden Versuchsdaten zeigen.

¹⁸ Die in Fig. 2 sichtbaren Kurven sind eigentlich keine richtigen Schwärzungskurven, da bei dem uns zur Verfügung stehenden lichtelektrischen Registrierphotometer die Ausschläge des Elektrometerfadens mit der Schwärzung nicht proportional sind. Doch sind die später zur Besprechung kommenden Sachen auch aus diesen Kurven gut zu sehen.

¹⁹ F. Weigert, *Optische Methoden der Chemie*, Akad. Verlagsg. Leipzig, 1927 S. 74. H. M. Kellner, *Z. wiss. Phot.* 25 (1926) 41.

²⁰ G. Scheibe und seine Mitarbeitern, *Ber.* 57 (1924) 1330, 58 (1925) 586, 59 (1926) 1321. G. Rossler, *Ber.* 59 (1926) 206. H. Ley, *Z. wiss. Phot.*

Um den, von dem Randschleier der Platten verursachten Fehler zu eliminieren, wurden an den Platten ein 1—2 cm breiter Rand ohne Aufnahmen gelassen, bzw. wurden am Rande solche Aufnahmen gemacht, bei welchen die eventuelle Schleierbildung nicht stört. Um zuverlässige Daten zu haben ist es sehr wichtig, dass die Platten richtig und immer möglichst gleicher Weise entwickelt werden. So wurden die exponierten Platten 2—3 Stunden nach der Beedigung der Aufnahmen entwickelt. Zur Entwicklung haben wir Methol-Hydrochinon Entwickler benützt.

Eine Fehlerquelle besteht darin, dass die mit dem Registrierphotometer erhaltenen Kurven nicht glatt ablaufen, sondern von der Korngrösse der Platten abhängig mehr oder weniger stark oszillieren. (Fig. 2). Um den dadurch verursachten Fehler vorzubeugen mussten die Spektrumphotographien möglichst feinkörnig entwickelt werden. Die Breite der Registrierkurve macht, die Elongationen eingerechnet, höchstens 1 mm aus. Diese Dicke entspricht bei der Übersetzung 1:1 zu $3\text{ m}\mu$ der Wellenlängenskala. So begeht man beim Einstellen des Komparatorokulars an die Schnittpunkte, bzw. an die Mittelpunkte der Registrierkurven einen Fehler von höchstens 1 mm d. h. $3\text{ m}\mu$. Bei grösserer Übersetzung damit vermindert sich der Einstellungsfehler proportional.

Bei Verwendung des rotierenden Sektors kommt als Fehlerquelle die Ungenauigkeit der Einstellung des Öffnungswinkels zu. An dem uns zur Verfügung stehendem Sektor konnte der Öffnungswinkel bis auf 0,4% eingestellt werden. Dies macht bei den Sektorenöffnungen 10° bis 90° einen Fehler von 2 bis 3% in den E-Werten aus.²¹

Die Schichtdicken der Küvetten und die Konzentrationen der benützten Lösungen konnten so genau bestimmt werden, dass die dadurch verursachten Fehler vernachlässigt werden können. Um die Fehler durch Reflexion und Absorption an den Deckplättchen und im Lösungsmittel zu eliminieren, wurden

23 (1925) 41. H. Fromhertz und seine Mitarbeitern, Z. physik. Chem. B. 1 (1928) 301. 3 (1929) 6.

²¹ Siehe diesbetreffend auch H. Fromhertz, Z. physik. Chem. B. 1 (1928) 321.

die Vergleichsspektren mit einer Küvette von mittlerer Länge, die das Lösungsmittel enthielt, aufgenommen.²²

Im günstigsten Falle gibt die photographische Platte Intensitätsunterschiede von höchstens 3%, meistens jedoch 5% wieder.²³ Für das menschliche Auge ist die Grenze 1% und für die Photozelle 0,1%.²⁴ Um von der Empfindlichkeit der benützten Ilford-Platte ein Bild zu haben wurde eine solche Aufnahme-serie gemacht, bei welcher die Jt-Werte der zusammengehörigen Aufnahmepaare voneinander mit 10% differierten. Die Tabelle 2 enthält die Höhen²⁵ der Registrierkurven (Die d_1 und d_2 -Werte). Wie ersichtlich sind die d_2-d_1 Werte von Jt, bzw.

Tabelle 2.

$m\mu$	d_1	d_2	d_2-d_1	$m\mu$	d_1	d_2	d_2-d_1
	Jt = 0,5				Jt = 0,3		
450	5,4	5,9	0,5	450	14,1	14,9	0,8
500	8,4	9,8	1,4	500	21,4	23,1	1,7
550	4,4	5,5	1,1	550	12,7	14,0	1,3
600	3,0	3,8	0,8	600	8,0	9,0	1,0
650	3,2	4,0	0,8	650	10,0	11,0	1,0
	Jt = 0,1				Jt = 0,05		
450	23,9	26,0	2,1	450	37,3	38,5	1,2
500	36,0	37,8	1,2	500	39,8	40,7	0,9
550	27,5	29,3	1,8	550	42,8	43,19	1,1
600	18,7	30,4	1,7	600	35,8	37,3	1,5
650	23,5	25,4	1,9	650	41,5	42,9	1,4

von dem Grade der Schwärzung stark abhängig. Da die Ablesegenauigkeit des Komparators 0,05 mm ist, so kann ein Unterschied von 1% in der Lichtintensität mit dem Registrier-photometer noch gut konstantiert werden.

²² H. Fromhertz, Z. physik. Chem. B. 1 (1928) 301.

²³ K. Hnateck, Z. wiss. Phot. 16 (1916) 323.

²⁴ H. v. Halban und K. Siedentopf, Z. physik. Chem. A. 100 (1922) 208.

²⁵ Die Erklärung dafür siehe später.

5. Über die Bestimmung der Schwarzschild'schen Konstanten.

Werden die Spektrumphotographien nach der Methoden 2, bzw. 3 aufgenommen, so ist die erste Aufgabe die Bestimmung der p-Werte der benützten Platte. Zu diesem Zwecke wurden Aufnahmenserien nach der Methode 2, bzw. 3 gemacht

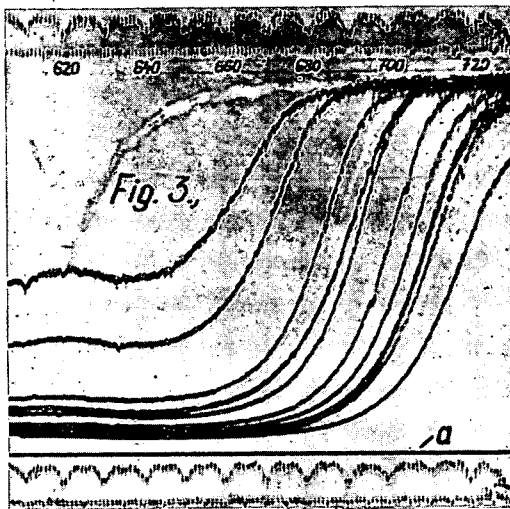
Tabelle 3.

λ m μ	Methode 2.		Methode 3.	
	Netz 1.	Netz 2.	Netz 1.	Netz 2.
400	0,906	0,911	1,002	1,011
420	0,899	0,928	1,002	1,013
440	0,909	0,916	1,000	1,012
460	0,894	0,929	1,000	1,008
480	0,909	0,928	0,994	1,007
500	0,939	0,933	0,990	1,012
520	0,896	0,945	1,000	1,013
540	0,962	0,960	0,997	1,005
560	0,947	0,955	0,997	1,011
580	0,970	0,960	0,989	1,011
600	0,970	0,955	0,997	1,010
620	0,970	0,960	1,000	1,011
640	0,946	0,960	0,995	1,011
660	0,946	0,969	1,000	1,011
680	0,922	0,959	1,002	1,008
Mittel	0,934	0,946	0,997	1,010
650	0,929	0,932	0,987	1,005
670	0,913	0,935	1,000	1,000
690	0,905	0,924	1,005	1,011
700	0,935	0,920	1,003	1,011
710	0,924	0,930	1,008	—
720	0,918	—	—	—
730	0,924	—	—	—
Mittel	0,921	0,928	1,001	1,007

und einige nach der Methode 1 gemachten Aufnahmen zwischengeschaltet.

Da alle drei Methoden die Wirkungsweise des Lichtes angenähert gleicher Weise ändern, so erhält man beim Aus-

registrieren dieser Aufnahmen Kurven von gleichem Verlauf, die somit keine Schnittpunkte aufweisen (Siehe Fig.) 3). Um die Stellen von gleicher Schwärzung finden zu können, müssen bei diesen Registrierkurven, bei gewissen Wellenlängen die $\log Jt$ -Werte gegen den Ausschlag (d) des Elektrometerfadens, bzw. Höhe des Kurvenpunktes, bezogen an einen willkürlich gewählten Normalzustand, aufgetragen werden. Bei den Figuren 4 und 5 wurde als Normalzustand die Linie a der Fig. 3 gewählt. Diese Linie wurde so erhalten, dass während des Registrierens der Elektrometerfaden nicht beleuchtet wurde.

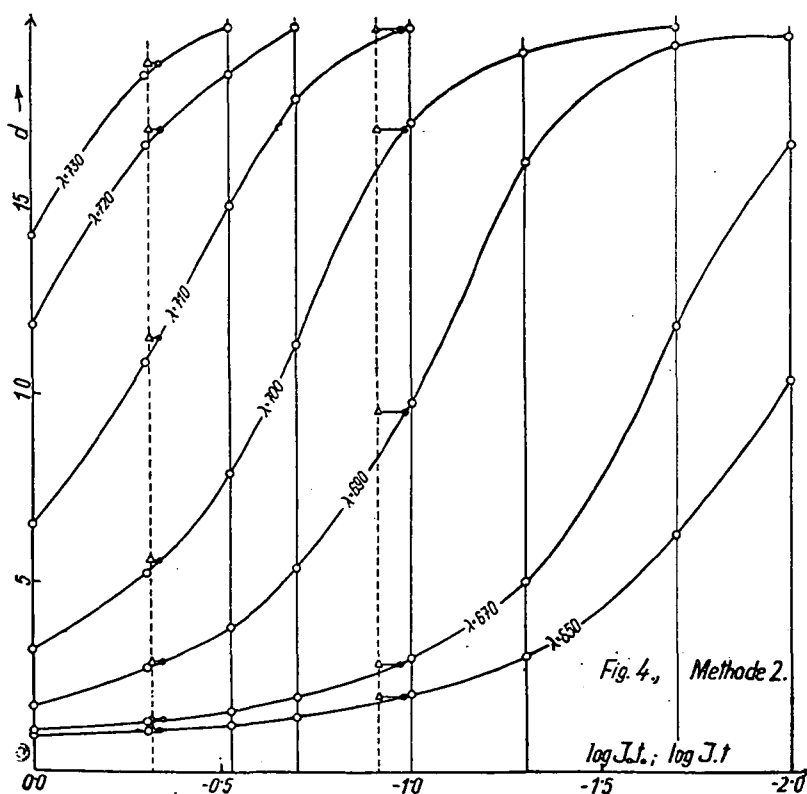


Dies sollte der Vollständigen Schwärzung der Platte entsprechen. Die andere Grundlinie (Linie b der Fig. 3) ist wegen des Oszillierens der Linie weniger geeignet.

Die in der Fig. 4 wiedergegebenen Kurven wurden nach der Methode 2, die in der Fig. 5 sichtbaren nach der Methode 3 erhalten. Um Raum zu sparen wurden nur bei einigen Wellenlängen die Kurven abgebildet. Die Linie a wurde als Nullpunkt der Ordinatenaxe gewählt. Die Jt -Werte ergeben sich als negative Grössen, da die Intensität des ungeschwächten Lichtes und die dazugehörige Zeit der Exposition als Nullpunkt der Abszissenaxe gewählt wurde. Da wir bei den nach der Methode 1 gemachten Aufnahmen nur zwei Drahtnetze von verschiede-

ner ($E_1=0,3125$, $E_2=0,9114$) Extinktion benützt haben so, haben wir bei jeder Wellenlänge nur zwei Punkte der Kontrollkurven erhalten. Diese Daten sind in den Figuren 4 und 5 mit Dreiecken bezeichnet.

Bei den Figuren 4 und 5 entsprechen den Stellen von gleicher Schwärzung die zu gleichen d -Werten gehörigen Kurvenpunkte. Da bei den mit Drahtnetzen ge-

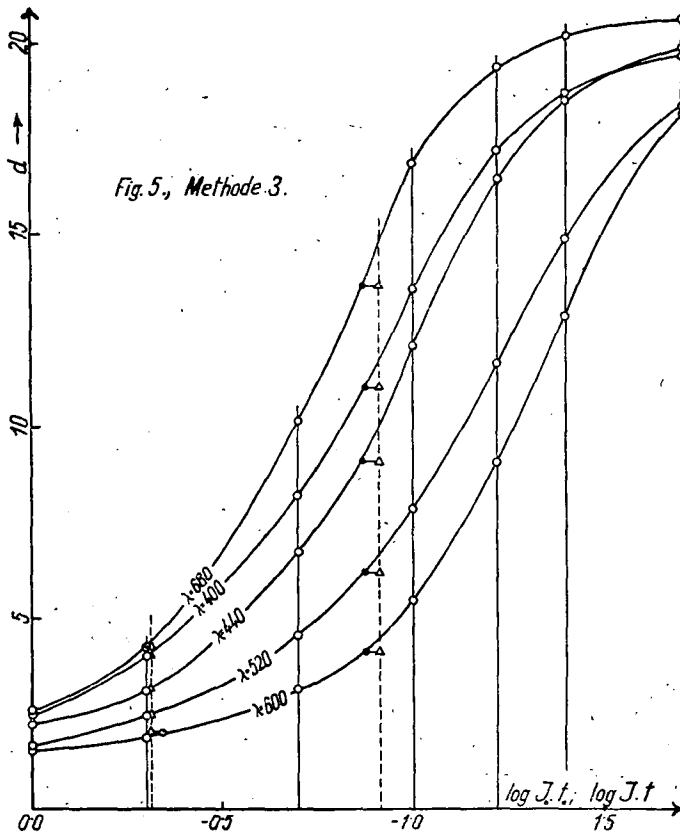


machten Aufnahmen die Jt -Werte bekannt sind und bei den nach der Methode 2 bzw. 3 gemachten Aufnahmen diese Werte mit Hilfe der Kurven der Figuren 4 und 5 leicht aufgesucht werden können, so sind an diesen Stellen alle Größen der Formeln 4 bzw. 6, die p -Werte ausgenommen, bekannt. So können diese Werte nach den Formeln:

$$p = \log \frac{J_0}{J} / \log \frac{t}{t_0} \quad \text{bzw.} \quad p = \log \frac{J_0}{J} \cdot \frac{1}{2nt} / \log \frac{\alpha}{360} \cdot \frac{1}{2nt} \quad 8.$$

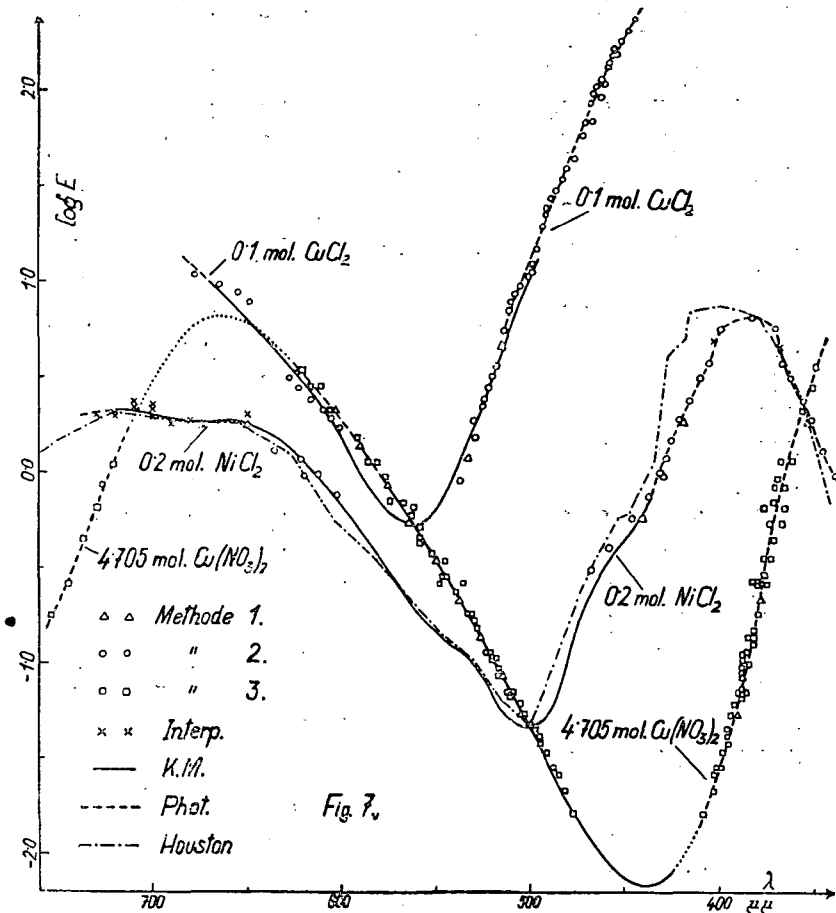
berechnet werden. Hier bezieht sich der Index Null an die mit Drahtnetz genachte Aufnahme.

Die nach den Methoden 2 und 3 bei der panchromatischen,



hypersensitiven Ilford Platte erhaltenen p -Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Wie ersichtlich, bleibt, in dem untersuchten Gebiete p beinahe unabhängig von der Wellenlänge. So können ohne Bedenken die gemittelten p -Werte benützt werden. Die nach der Methode 3 erhaltenen p -Werte liegen nahe zu Eins. So ist bei der benützten Plattensorte

suchsdaten zur Verfügung. Um die Genauigkeit der benützten Methoden miteinander vergleichen zu können, müssten die $\log E$ -Werte graphisch aufgetragen werden. (Fig. 6 und 7). Der Übersichtlichkeit wegen wurden die, mit dem König-Martenschen Spektralphotometer erhaltenen Daten nur so bezeichnet,



dass die voll ausgezogenen Kurven durch diese Daten gelegt wurden. Die nach der Methode 1 erhaltenen Daten wurden mit Dreiecken, die nach der Methode 2 erhaltenen mit Kreisen, die nach der Methode 3 erhaltenen mit Vierecken bezeichnet. Alle diese Werte wurden aus den Schnittpunkten der Registrier-

Tabelle 4.

0,1 mol CoCl ₂ .							
λ m μ	E	p. E	Methode	λ m μ	E	p. E	Methode
418,8	0,663	0,604	2	513,2	4,68	4,68	K. M.
421,0	0,727	0,663	2	520,0	4,85	4,42	Interp.
422,5	0,750	0,683	2	520,0	4,65	4,65	K. M.
426,5	0,800	0,800	1	528,6	4,29	3,91	2
427,5	0,975	0,888	2	530,0	4,05	4,05	K. M.
430,5	1,05	0,955	2	538,0	3,50	3,19	1
431,4	1,07	0,974	2	538,8	3,74	3,42	2
432,4	1,17	1,07	2	540,0	3,03	3,03	K. M.
434,4	1,22	1,11	2	542,0	3,20	2,92	2
436,0	1,49	1,36	2	542,5	2,98	2,72	2
436,1	1,15	1,05	2	546,0	2,70	2,46	2
436,4	1,26	1,26	1	548,1	2,44	2,22	2
437,9	1,52	1,39	2	550,0	2,08	2,08	K. M.
441,5	1,70	1,55	2	552,0	2,01	2,01	1
443,0	1,87	1,71	2	552,3	2,36	2,15	2
444,0	1,82	1,66	2	554,0	1,82	1,66	2
444,8	1,94	1,77	2	554,4	1,94	1,77	2
447,0	2,36	2,15	2	556,0	1,87	1,71	2
447,3	2,01	2,01	1	557,5	1,70	1,55	2
450,0	2,12	2,12	K. M.	560,0	1,36	1,36	K. M.
451,1	2,44	2,23	2	560,5	1,53	1,40	2
453,8	2,70	2,46	2	562,3	1,50	1,35	2
458,0	2,98	2,72	2	562,8	1,26	1,26	1
458,8	3,20	2,82	2	563,4	1,05	0,955	2
460,0	2,83	2,83	K. M.	564,4	1,22	1,11	2
464,5	3,74	3,41	2	566,1	1,17	1,07	2
467,5	3,19	3,19	1	566,4	1,15	1,05	2
470,0	3,36	3,36	K. M.	567,1	1,07	0,974	2
480,0	3,94	3,60	Interp.	570,0	0,860	0,860	K. M.
480,0	3,67	3,67	K. M.	570,4	0,975	0,888	2
489,5	4,29	3,91	2	572,4	0,800	0,800	1
490,0	4,05	4,05	K. M.	576,0	0,750	0,682	2
500,0	4,62	4,22	Interp.	576,0	0,727	0,664	2
500,0	4,53	4,53	K. M.	577,3	0,660	0,602	2
510,0	4,67	4,67	K. M.	580,0	0,614	0,560	2
512,0	4,90	4,47	2	580,0	0,532	0,532	K. M.

Tabelle 5.

4,705 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

$\lambda \text{ m}\mu$	E	Methode	$\lambda \text{ m}\mu$	E	Methode
351,2	3,40	3	372,3	0,439	3
353,0	2,76	3	372,8	0,445	3
356,9	2,13	3	373,1	0,694	3
362,7	1,11	3	373,2	0,846	3
363,9	1,11	3	375,3	0,338	3
367,0	0,855	3	376,0	0,530	3
367,7	0,640	3	376,8	0,257	3
368,8	0,541	3	377,8	0,279	3
369,8	1,110	3	378,8	0,340	3
370,8	0,930	3	378,9	0,215	3
379,7	0,214	1	515,0	0,0848	1
379,8	0,640	3	516,5	0,0940	3
380,2	0,175	3	517,0	0,0850	3
381,1	0,176	3	519,2	0,102	3
382,8	0,256	3	520,0	0,104	K. M.
383,4	0,150	3	522,0	0,112	3
383,6	0,134	3	522,8	0,111	3
384,2	0,257	3	526,2	0,135	3
384,8	0,102	3	526,5	0,134	1
384,8	0,134	1	529,2	0,150	3
385,4	0,135	3	530,0	0,160	3
386,8	0,112	1	531,8	0,176	3
388,3	0,0848	3	533,6	0,175	3
388,6	0,0855	3	535,7	0,257	3
388,8	0,0850	3	538,5	0,212	3
388,8	0,102	3	539,2	0,214	1
389,0	0,0940	3	540,0	0,236	3
389,0	0,0702	3	540,0	0,234	K. M.
390,5	0,0650	3	544,2	0,279	3
390,7	0,0700	3	545,5	0,340	3
390,9	0,0700	3	547,0	0,279	3
392,0	0,0702	3	549,0	0,256	3
392,1	0,0535	1	550,8	0,338	1
393,5	0,0535	3	553,0	0,373	3
393,2	0,0614	3	558,8	0,445	3
394,4	0,0535	3	559,4	0,439	3

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

4,705 mol Cu(NO ₃) ₂					
λ in μ	E	Methode	λ in μ	E	Methode
396,0	0,0373	3	559,4	0,530	3
396,8	0,0443	3	560,0	0,487	K. M.
396,8	0,0410	3	562,0	0,640	3
399,2	0,0336	3	563,5	0,596	3
399,3	0,0279	3	564,8	0,535	1
400,2	0,0279	3	567,5	0,694	3
403,0	0,0256	3	573,5	0,846	3
403,6	0,0213	3	574,8	0,695	3
408,8	0,0161	3	576,0	0,855	1
430,0	0,0722	K. M.	577,6	0,930	3
440,0	0,00690	K. M.	580,0	0,909	K. M.
460,0	0,00920	K. M.	581,0	1,11	3
477,5	0,0161	3	586,5	1,11	3
480,0	0,0180	K. M.	590,8	1,33	1
481,6	0,0213	3	591,0	1,48	3
484,2	0,0256	3	601,8	1,74	3
487,4	0,0279	3	603,7	2,13	3
491,2	0,0336	3	606,3	2,13	1
495,8	0,0373	3	611,4	2,76	3
496,4	0,0410	3	617,2	2,76	3
498,0	0,0443	3	620,8	3,40	3
500,0	0,0444	K. M.	623,2	3,40	3
503,4	0,0535	3	720,2	1,11	3
505,1	0,0614	3	726,5	0,855	3
505,2	0,0535	1	729,6	0,640	3
509,5	0,0702	3	736,4	0,445	3
511,0	0,0650	3	745,3	0,257	3
512,5	0,0700	3	754,3	0,176	3

kurven ermittelt. An solchen Stellen, an welchen die Registrierkurven keine Schnittpunkte aufweisen, musste zur Bestimmung der E-Werte das oben besprochene graphische Interpolationsverfahren benützt werden. Die derweise erhaltenen Daten wurden mit Kreuzen bezeichnet. An solchen Stellen, wo uns keine mit dem König-Martens-schen Spektralphotometer erhaltenen Daten zur Verfügung stehen, wurden die Kurven mit unter-

Tabelle 6.

0,2 mol. NiCl_2

$\lambda \text{ m}\mu$	E	Methode	$\lambda \text{ m}\mu$	E	Methode
340,0	0,955	2	550,0	0,143	K. M.
347,1	1,280	2	560,0	0,184	K. M.
354,0	1,83	Interp.	570,0	0,260	K. M.
356,8	1,82	2	580,0	0,360	K. M.
358,8	2,39	1	590,0	0,496	K. M.
365,0	3,12	2	600,0	0,667	K. M.
369,2	3,68	2	603,2	0,752	2
370,0	4,54	2	610,0	0,879	K. M.
384,6	6,32	Interp.	613,2	0,980	2
401,8	5,60	2	620,0	1,14	K. M.
405,0	4,79	2	620,8	0,954	2
407,0	3,68	2	622,0	1,15	2
411,8	3,12	2	630,0	1,39	K. M.
417,2	2,39	2	636,0	1,28	2
419,8	1,82	1	640,0	1,64	K. M.
421,4	1,84	2	650,0	1,81	1
426,2	1,28	2	650,0	1,81	K. M.
428,8	1,16	2	650,0	2,04	Interp.
430,5	0,955	2	660,6	1,86	K. M.
431,9	0,985	2	670,0	1,84	K. M.
438,6	0,755	2	670,0	1,91	Interp.
440,0	0,660	K. M.	680,0	1,85	K. M.
440,8	0,574	1	690,0	1,81	Interp.
444,9	0,580	2	690,0	1,91	K. M.
450,0	0,450	K. M.	690,0	1,81	Interp.
459,6	0,405	2	700,0	2,00	K. M.
460,0	0,339	K. M.	700,0	1,92	Interp.
468,2	0,303	2	700,0	2,28	Interp.
470,0	0,219	K. M.	700,0	2,14	Interp.
480,0	0,117	K. M.	710,0	2,09	K. M.
490,0	0,059	K. M.	710,0	2,19	Interp.
500,0	0,039	K. M.	710,0	2,39	Interp.
510,0	0,046	K. M.	715,0	2,13	K. M.
520,0	0,069	K. M.	720,0	2,10	K. M.
530,0	0,095	K. M.	720,0	1,99	Interp.
540,0	0,120	K. M.	730,0	1,99	Interp.

Tabelle 7.

0,1 mol CuCl_2 + 10 mol HCl .

λ m μ	E	Methode	λ m μ	E	Methode
454,0	247,7	2	512,6	7,65	2
455,8	217,6	2	513,0	7,03	2
459,0	187,5	2	514,8	5,51	2
462,5	169,0	2	516,5	4,61	1
463,2	156,4	2	519,4	3,51	2
464,0	152,0	2	520,0	3,39	K. M.
465,0	137,4	2	520,8	3,12	2
465,2	139,0	2	523,0	2,76	2
467,2	109,7	2	525,0	2,36	2
468,0	118,4	2	528,0	2,14	2
469,0	92,1	1	529,8	1,92	2
471,5	107,0	2	530,5	1,76	2
473,2	96,1	2	532,0	1,38	2
474,0	88,5	2	533,2	1,16	1
476,0	69,4	2	536,4	0,880	2
477,8	58,2	1	540,0	1,04	K. M.
481,0	44,2	2	560,0	0,502	K. M.
485,8	39,3	2	580,0	0,706	K. M.
487,2	34,6	2	600,0	1,51	K. M.
490,0	29,8	2	606,0	1,92	2
493,2	26,9	2	610,0	2,14	2
495,5	24,2	2	616,4	2,36	2
496,0	22,2	2	620,0	2,87	K. M.
497,5	17,4	2	623,0	2,76	2
499,4	14,6	1	628,5	3,12	2
500,0	10,7	K. M.	640,0	4,91	K. M.
502,0	12,4	2	648,3	7,65	2
502,5	11,1	2	655,0	8,52	2
503,8	10,9	2	660,0	7,62	K. M.
507,0	9,40	2	666,0	9,40	2
510,0	8,52	2	678,0	10,90	2

brochenen Linien ausgezogen. Bei NiCl_2 wurde über die Daten von Huston eine strichpunktierte Linie gelegt.

Wie ersichtlich, stimmen die nach allen drei Methoden erhaltenen Versuchsdaten, mit den mit dem König-Martens-

schen Photometer erhaltenen E-Werten gut überein. Am besten schmiegen sich den Kurven die nach der Methode 1 erhaltenen Daten an. Dies ist im Sinne des oben Gesagten zu erwarten. Die stärker abweichenden und um die Kurven unregelmässig liegenden Daten müssen den Plattenfehlern zugeschrieben werden. Die bei der Fig. 7 sichtbaren regelmässigen Abweichungen von der ausgezogenen Kurve werden von methodischen Fehlern verursacht. An solchen Stellen wurden die E-Werte aus Schnittpunkten von solchen Registrierkurven berechnet, deren entsprechende Spektren so erhalten wurden, dass die Zeit der Exposition, die Sektorenöffnung und die Küvettenlänge extrem stark variiert wurden.

Wird die Schwarzschildische Konstante bei der Auswertung der nach der Methode 2 aufgenommenen Spektren unberücksichtigt gelassen, so erhält man höhere E-Werte. (Tabelle 4). Um dies zu zeigen wurden in der Fig. 6 so die $\log E$, wie die $\log E_p$ -Werte aufgetragen. Wie ersichtlich liegt die $\log E$ -Kurve überall etwas höher.

Zusammenfassung.

Es werden die Fehlerquellen der photographischen Spektralphotometrie diskutiert.

Es wird die von den Verfassern zur Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung beschrieben und es werden die Fehlerquellen dieser Anordnung diskutiert.

Es wird die Auswertung der mit dem Zeisschen lichtelektrischen Registrierphotometer erhaltenen Registrierkurven besprochen.

Es werden bei einigen Salzlösungen die mit einem König-Martens-schen Spektralphotometer und mit den photographischen Methoden erhaltenen mol Extinktionskoeffizienten miteinander vergliche und es wird die Brauchbarkeit und Genauigkeit der benützten Methoden gezeigt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an diesen Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) März 1935.

